# COSMETIC AND DERMATOLOGICAL ANTI-UV FORMULATIONS CONTAINING HYDROXYBENZOPHENONE AND TRIAZINE AND/OR BENZOTRIAZOL DERIVATIVES

Patent number:

WO03039507

**Publication date:** 

2003-05-15

Inventor:
Applicant:

SCHULZ JENS (DE); GOEPPEL ANJA (DE) BEIERSDORF AG (DE); SCHULZ JENS (DE);

GOEPPEL ANJA (DE)

Classification:

- international:

A61K7/44; A61K7/48; A61K31/24; A61K31/53;

A61K31/41

- european:

A61K8/29; A61K8/35; A61K8/37; A61K8/40;

A61K8/49F1; A61K8/49F3; A61K8/49F4; A61K31/53;

A61Q17/04; A61Q19/00

Application number: WO2002EP11783 20021022 Priority number(s): DE20011055963 20011109

Also published as:

EP1446094 (A1) US2005008587 (A1) DE10155963 (A1)

Cited documents:

EP1133980 EP1046391

EP1240894

EP0821940

Report a data error here

#### Abstract of WO03039507

The invention concerns cosmetic and/or dermatological formulations, characterized in that they contain (a) at least a hydroxybenzophenone, and (b) at least a triazine and/or benzotriazol derivatives and, optionally, other active principles, as well as auxiliary and adjuvant products. The hydroxybenzophenone used is preferably 2-(4'-diethylamino)-2'-hydroxybenzoyl)-benzoic acid hexylester.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PAUE BLANK (USPTO)



### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



### 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. Mai 2003 (15.05.2003)

**PCT** 

### (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/039507 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: 7/48, 31/24, 31/53, 31/41

A61K 7/44,

(DE). **GÖPPEL, Anja** [DE/DE]; Olloweg 9, 22527 Hamburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/11783

(74) Gemeinsamer Vertreter: BEIERSDORF AG; Unnastrasse 48, 20245 Hamburg (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

22. Oktober 2002 (22.10.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:

101 55 963.1 9. November 2001 (09.11.2001) DE

Erklärung gemäß Regel 4.17:

Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BEIERSDORF AG [DE/DE]; Unnastrasse 48, 20245 Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHULZ, Jens [DE/DE]; Königsberger Strasse 30a, 22869 Schenefeld

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COSMETIC AND DERMATOLOGICAL ANTI-UV FORMULATIONS CONTAINING HYDROXYBENZOPHE-NONE AND TRIAZINE AND/OR BENZOTRIAZOL DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE UND DERMATOLOGISCHE LICHTSCHUTZFORMULIERUNGEN MIT EINEM GEHALT AN HYDROXYBENZOPHENONEN, TRIAZIN- UND/ODER BENZOTRIAZOL-DERIVATEN

(57) Abstract: The invention concerns cosmetic and/or dermatological formulations, characterized in that they contain (a) at least a hydroxybenzophenone, and (b) at least a triazine and/or benzotriazol derivatives and, optionally, other active principles, as well as auxiliary and adjuvant products. The hydroxybenzophenone used is preferably 2-(4'-diethylamino)-2'-hydroxybenzoyl)-benzoic acid hexylester.

(57) Zusammenfassung: Lichtschutzwirksame kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie (a) mindestens ein Hydroxybenzophenon und (b) mindestens ein Triazin- und/oder Benzotriazolderivat neben gegebenenfalls weiteren kosmetischen Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffen enthalten. Das bevorzugte Hydroxybenzophenon ist der 2-(4'-(Diethylamino)-2'hydroxybenzophenon ist der 2-(4'-(Diethylamino)-2'hydroxybenzophenon)-benzoesäurehexylester.



5 Beschreibung

## Kosmetische und dermatologische Lichtschutzformulierungen mit einem Gehalt an Hydroxybenzophenonen, Triazin- und/oder Benzotriazol-Derivaten

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und/oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen enthaltend Hydroxybenzophenone neben Triazin- und/oder

Benzotriazolderivaten.

10

15

20

25

30

35

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. In Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Wellenlänge haben die Strahlen verschiedene Wirkungen auf das Organ Haut: Die sogenannte UV-C-Strahlung mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist, wird von der Ozonschicht in der Erdatmosphäre absorbiert und hat daher keine physiologische Bedeutung. Dagegen verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UV-B-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen. Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

Zum Schutz gegen UV-B-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich beispielsweise um Derivate des 3-Benzylidencamphers, der 4-Aminobenzoesäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure sowie des Benzophenons handelt.

Man hat lange Zeit fälschlicherweise angenommen, daß die langwellige UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 320 nm und 400 nm nur eine vernachlässigbare biologische Wirkung aufweist. Inzwischen ist allerdings durch zahlreiche Studien belegt, daß UV-A-Strahlung im Hinblick auf die Auslösung photodynamischer, speziell phototoxischer Reaktionen und chronischer Veränderungen der Haut weitaus gefährlicher als UV-B-Strahlung ist. Auch kann der schädigende Einfluß der UV-B-Strahlung durch UV-A-Strahlung noch verstärkt werden.

2

So ist es u. a. erwiesen, daß selbst die UV-A-Strahlung unter ganz normalen Alltagsbedingungen ausreicht, um innerhalb kurzer Zeit die Collagen- und Elastinfasern zu schädigen, die für die Struktur und Festigkeit der Haut von wesentlicher Bedeutung sind. Hierdurch kommt es zu chronischen lichtbedingten Hautveränderungen – die Haut "altert" vorzeitig. Zum klinischen Erscheinungsbild der durch Licht gealterten Haut gehören beispielsweise Falten und Fältchen sowie ein unregelmäßiges, zerfurchtes Relief. Ferner können die von lichtbedingter Hautalterung betroffenen Partien eine unregelmäßige Pigmentierung aufweisen. Auch die Bildung von braunen Flecken, Keratosen und sogar Karzinomen bzw. malignen Melanomen ist möglich. Eine durch die alltägliche UV-Belastung vorzeitig gealterte Haut zeichnet sich außerdem durch eine geringere Aktivität der Langerhanszellen und eine leichte, chronische Entzündung aus.

Etwa 90 % der auf die Erde gelangenden ultravioletten Strahlung besteht aus UV-A-Strahlen. Während die UV-B-Strahlung in Abhängigkeit von zahlreichen Faktoren stark variiert (z. B. Jahres- und Tageszeit oder Breitengrad), bleibt die UV-A-Strahlung unabhängig von jahres- und tageszeitlichen oder geographischen Faktoren Tag für Tag relativ konstant. Gleichzeitig dringt der überwiegende Teil der UV-A-Strahlung in die lebende Epidermis ein, während etwa 70 % der UV-B-Strahlen von der Hornschicht zurückgehalten werden.

20

15

5

10

Es ist daher von grundsätzlicher Wichtigkeit, daß kosmetische und dermatologische Lichtschutzzubereitungen sowohl gegen UV-B- als auch gegen UV-A-Strahlung ausreichenden Schutz bieten.

25

Im allgemeinen ist das Lichtabsorptionsverhalten von Lichtschutzfiltersubstanzen sehr gut bekannt und dokumentiert, zumal in den meisten Industrieländern Positivlisten für den Einsatz solcher Substanzen existieren, welche recht strenge Maßstäbe an die Dokumentation anlegen.

30

Die Einsatzkonzentration bekannter schwerlöslicher oder als Feststoff vorliegender Lichtschutzfiltersubstanzen ist allerdings häufig – gerade in Kombination mit anderen zu lösenden Substanzen – begrenzt und es bereitet große formulierungstechnische Schwierigkeiten, höhere Lichtschutzfaktoren bzw. UV-A-Schutzleistung zu erzielen.

3

Es war daher sie Aufgabe der vorliegenden Erfindung, stabile lichtschutzwirksame Zubereitungen zu formulieren, bei denen die Löslichkeit der schwerlöslichen beziehungsweise als Feststoff vorliegenden UV-Filter erhöht ist.

- Es war überraschend und für den Fachmann nicht vorauszusehen, daß lichtschutzwirksame kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
  - (a) mindestens ein Hydroxybenzophenon und

10

15

20

25

30

(b) mindestens ein Triazin- und/oder Benzotriazolderivat neben gegebenenfalls weiteren kosmetischen Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffen enthalten, den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

Die Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bevorzugt neben einer oder mehrerer Ölphasen zusätzlich eine oder mehrere Wasserphasen enthalten und beispielsweise in Form von W/O-, O/W-, W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen vorliegen. Solche Formulierungen können vorzugsweise auch eine Mikroemulsion (z. B. eine PIT-Emulsion), eine Feststoff-Emulsionen (d. h. eine Emulsion, welche durch Feststoffe stabilisiert ist, z. B. eine Pickering-Emulsion), eine sprühbare Emulsion oder eine Hydrodispersion sein. Des Weiteren können die Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung auch nahezu wasserfrei sein (Wassergehalt unter 5 Gewichts-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung).

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen stellen in jeglicher Hinsicht überaus befriedigende Präparate dar, welche nicht auf eine eingeschränkte Rohstoffauswahl begrenzt sind. Dementsprechend eignen sie sich ganz besonders, um als Grundlage für Zubereitungsformen mit vielfältigen Anwendungszwecken zu dienen. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen zeigen sehr gute sensorische und kosmetische Eigenschaften, wie beispielsweise die Verteilbarkeit auf der Haut oder das Einzugsvermögen in die Haut, und zeichnen sich ferner durch eine sehr gute Lichtschutzeffektivität bei gleichzeitig hervorragenden Hautpflegedaten aus.

Die UV-Schutzleistung von Sonnenschutzmittel bzw. der ihnen zugrunde liegenden UV-Filter wird in der Regel in biologischen Wirksamkeitsprüfungen unter standardisierten Bedingungen bestimmt. Mit "UV-Schutzleistung" ist im Sinne der vorliegenden Erfindung

sowohl die Schutzleistung gegenüber UV-A-Strahlung als auch gegenüber UV-B-Strahlung gemeint.

Ein Maß für die UV-Schutzleistung stellen im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise der Lichtschutzfaktor (LSF bzw. SPF) oder auch IPD-Werte und dergleichen dar.

Der Lichtschutzfaktor (LSF, oft auch SPF (sun protection factor) genannt) gibt die Verlängerung der Sonnenbestrahlung an, die durch Verwendung des Sonnenschutzmittels ermöglicht wird. Er ist der Quotient aus Erythemschwellenzeit mit Sonnenschutzmittel und Erythemschwellenzeit ohne Sonnenschutzmittel.

Zur Prüfung der UV-A-Schutzleistung wird üblicherweise die IPD-Methode verwendet (IPD ≡ immediate pigment darkening). Hierbei wird – ähnlich der Bestimmung des Lichtschutzfaktors – ein Wert ermittelt, der angibt, um wieviel länger die mit dem Lichtschutzmittel geschützte Haut mit UV-A-Strahlung bestrahlt werden kann, bis die gleiche Pigmentierung auftritt wie bei der ungeschützten Haut.

Eine andere, europaweit etablierte Prüfungsmethode ist der Australische Standard AS/NZS 2604:1997. Dabei wird die Absorption der Zubereitung im UV-A-Bereich gemessen. Um den Standard zu erfüllen, muß die Zubereitung mindestens 90 % der UV-A-Strahlung im Bereich von 320 bis 360 nm absorbieren.

Die erfindungsgemäßen Hydroxybenzophenone zeichnen sich durch die folgende Strukturformel aus:

25

30

5

. 10

15

20

worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder
 C₃-C₁₀-Cycloalkenyl bedeuten, wobei die Substituenten R¹ und R² gemeinsam mit

dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können und

- R<sup>3</sup> einen C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl Rest bedeutet.
- 5 Ein besonders vorteilhaftes Hydroxybenzophenon im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der 2-(4'-(Diethylamino)-2'-hydoxybenzoyl)-benzoesäurehexylester, welcher durch die chemische Strukturformel

gekennzeichnet ist.

10

Erfindungsgemäß enthalten kosmetische oder dermatologische Zubereitungen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,1 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Hydroxybenzophenone.

Als erfindungsgemäß vorteilhafte UV-Filter aus der Reihe der Triazine kommen unter anderem in Frage das symmetrisch substituierte 4,4',4"-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin. [ UVINUL T 150 (BASF)].

5 Ferner können unsymmetrisch substituierte s-Triazinderivate verwendet werden, beispielsweise solche, wie sie in der EP-A-570 838 beschrieben werden, deren chemische Struktur durch die generische Formel

wiedergegeben wird, wobei

- 10 R einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$   $C_{18}$  -Alkylrest, einen  $C_5$   $C_{12}$  -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren  $C_1$   $C_4$  Alkylgruppen, darstellt,
  - X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,

R<sub>1</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

$$A = \begin{bmatrix} O - CH_2 - CH - \\ R_3 \end{bmatrix}_n$$

5

bedeutet, in welcher

A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>-Cy-cloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - Alkylgruppen,

10 R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> -Alkylrest, einen C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und

einen verzweigten oder unverzweigten  $C_1$  -  $C_{18}$  -Alkylrest, einen  $C_5$  -  $C_{12}$  -Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren  $C_1$  -  $C_4$  - Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel

$$A = \begin{bmatrix} O - CH_2 - CH_1 \\ R_3 \end{bmatrix}_n$$

20

25

15

bedeutet, in welcher

A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> -Alkylrest, einen C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> -Cy-cloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>- Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt, wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

Ein bevorzugtes, unsymmetrisches s-Triazin, im Sinne der vorliegenden Erfindung, zeichnet sich durch folgende Struktur aus

und wird als Diethylhexylbutylamidotriazon (INCI: Diethylhexyl Butamido Triazone) bezeichnet. Es ist unter anderem unter der Handelsbezeichnung UVASORB HEB bei der Firma Sigma 3V erhältlich.

### 5

Insbesondere vorteilhaft sind solche unsymmetrisch substituierte s-Triazine, aus der Gruppe der Substanzen gewählt, welche in der EP-A-775 698 beschrieben werden:

und/oder

10

Alle in dieser Schrift erwähnten Bis-Resorcinyltriazine, seien sie durch generische oder durch konkrete Formeln offenbart, sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung. Ganz besonders vorteilhaft werden  $R_4$  und  $R_5$  aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen gewählt. Auch können die Alkylgruppen wiederum vorteilhaft mit Silyloxygruppen substituiert sein.

A<sub>1</sub> stellt vorteilhaft einen substituierten homo- oder heterocyclischen aromatischen Fünfring oder Sechsring dar.

Ganz besonders vorteilhaft sind folgende Verbindungen:

10

15

wobei R<sub>6</sub> ein Wasserstoffatom oder eine verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, insbesondere das 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin oder auch Aniso Triazin), welches unter der Handelsbezeichnung Tinosorb® S bei der CIBA-Chemikalien GmbH erhältlich und durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

Es ist auch gegebenenfalls vorteilhaft, Zubereitungen gemäß der Erfindung mit einem Gehalt an 2,4-Bis-{[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz zu versehen, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

5

10

Auch ist es vorteilhaft, Zubereitungen gemäß der Erfindung mit 2,4-Bis-{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin zu versehen, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

Ferner ist es erfindungsgemäß von Vorteil 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(2-methoxyethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin als UV-Filter zu verwenden, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

5

Weiterhin ist 2,4-Bis-{[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-[4-(ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin erfindungsgemäß von Vorteil. Es wird durch folgende Struktur beschrieben:

Ferner kann 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin im Sinne der Erfindung verwendet werden, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

5

Weitere im Sinne der Erfindung vorteilhafte UV-Filer aus der Gruppe der Triazine sind 2,4-Bis-{[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist,

sowie 2,4-Bis-{[4-(2-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin zu versehen, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

5

Ferner gehört zu den erfindungsgemäß vorteilhaften UV-Filtern 2,4-Bis-{[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethylsiloxy-2-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, welches durch folgende Struktur gekennzeichnet ist:

14

Die erfingungsgemäß besonders bevorzugten Triazinderivate sind 4,4',4"-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin [ UVINUL T 150 (BASF)], Diethylhexylbutylamidotriazon (INCI: Diethylhexyl Butamido Triazone, z.B. UVASORB HEB von Sigma 3V) und ganz besonders bevorzugt 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin (INCI: Bis-Ethylhexyloxyphenol Methoxyphenyl Triazin oder Aniso Triazin, z.B. Tinosorb® S von CIBA).

Vorteilhafte Lichtschutzfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung, die sich durch das Strukturmotiv des Benzotriazols auszeichnen, werden durch die Struktur

5

10

wiedergegeben.  $R_1$  und  $R_2$  können unabhängig voneinander aus der Gruppe der verzweigten oder unverzweigten  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkylreste gewählt werden, die gegebenenfalls mit einer oder mehreren  $C_1$ - $C_4$ - Alkylgruppen,  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl- oder Arylresten substituiert sind.

5

Das bevorzugte Benzotriazolderivat ist das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol) [Tinosorb M (Ciba)], welches durch die chemische Strukturformel

10 gekennzeichnet ist.

Ein weiteres erfindungsgemäß bevorzugtes Benzotriazolderivat ist das 2,2'-Methyl-bis-[6(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(methyl)phenol] (MIXXIM BB/200 der Firma Fairmount Chemical).

15

Weitere erfindungsgemäß vorteilhafte Benzotriazolderivate leiten sich aus dem folgenden Strukturmotiv ab (vergl. WO 9522959):

20

$$R_1$$

25

10

15

 $R_1$  kann ein Wasserstoffatom oder ein Alkyl-Rest  $C_1$ - $C_{18}$  sein.  $R_2$  und  $R_3$  können gleich oder unterschiedlich sein. Besonders vorteilhafte Reste für  $R_2$  und  $R_3$  sind Alkyl-Reste von  $C_1$  bis  $C_{18}$ , Phenylreste und gegebenenfalls auch Silikonpolymere.

Vorteilhafte Benzotriazole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-t-amylphenyl)benzotriazol (CAS-Nr.: 025973-551), 2-(2'-Hydroxy-5'-octylphenyl)-benzotriazol (CAS-Nr.: 003147-75-9) oder 2-(2'-Hydroxy-5'methylphenyl)benzotriazol (CAS-Nr.: 2440-22-4).

Ein besonders vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3- [1,3,3,3 -tetramethyl-1-[(trimethyl-silyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) [Mexoryl XL (Chimex)] mit der INCI-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches durch die chemische Strukturformel

gekennzeichnet ist.

Der Gesamtgehalt an Triazin- und/oder Benzotriazolderivaten wird erfindungsgemäß aus dem Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorteilhaft 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% gewählt wird, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Lichtschutzformulierungen können wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, Pflege und Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

17

Entsprechend ihrem Aufbau können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcrème, Reinigungsmilch, Tages- oder Nachtcrème usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Zur Anwendung werden die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

10

5

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen gemäß der Erfindung können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Konservierungshelfer, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchhaltende Substanzen, Füllstoffe, die das Hautgefühl verbessern, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate.

20

25

15

Vorteilhafte Konservierungsmittel im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Formaldehydabspalter (wie z. B. DMDM Hydantoin, welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Glydant TM von der Fa. Lonza erhältlich ist), Iodopropylbutylcarbamate (z. B. die unter den Handelsbezeichnungen Glydant-2000, Glycacil-L, Glycacil-S von der Fa. Lonza erhältlichen und/oder Dekaben LMB von Jan Dekker), Parabene (d. h. p-Hydroxybenzoesäurealkylester, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und/oder Butylparaben), Phenoxyethanol, Ethanol, Benzoesäure und dergleichen mehr. Üblicherweise umfaßt das Konservierungssystem erfindungsgemäß ferner vorteilhaft auch Konservierungshelfer, wie beispielsweise Ethylhexyloxyglycerin, Glycine Soja etc.

30

Besonders vorteilhafte Zubereitungen werden ferner erhalten, wenn als Zusatz- oder Wirkstoffe Antioxidantien eingesetzt werden. Erfindungsgemäß enthalten die Zubereitungen vorteilhaft eines oder mehrere Antioxidantien. Als günstige, aber dennoch fakultativ

zu verwendende Antioxidantien können alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können wasserlösliche Antioxidantien eingesetzt werden, wie beispielsweise Vitamine, z. B. Ascorbinsäure und deren Derivate.

Bevorzugte Antioxidantien sind ferner Vitamin E und dessen Derivate sowie Vitamin A und dessen Derivate.

10

20

25

30

5

Die Menge der Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die kosmetischen Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung kosmetische oder dermatologische Wirkstoffe enthalten, wobei bevorzugte Wirkstoffe Antioxidantien sind, welche die Haut vor oxidativer Beanspruchung schützen können.

Weitere vorteilhafte Wirkstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind natürliche Wirkstoffe und/oder deren Derivate, wie z. B. alpha-Liponsäure, Phytoen, D-Biotin, Coenzym Q10, alpha-Glucosylrutin, Carnitin, Carnosin, natürliche und/oder synthetische Isoflavonoide, Kreatin, Taurin und/oder ß-Alanin.

Erfindungsgemäße Rezepturen, welche z.B. bekannte Antifaltenwirkstoffe wie Flavon-

WO 03/039507

glycoside (insbesondere α-Glycosylrutin), Coenzym Q10, Vitamin E und/oder Derivate und dergleichen enthalten, eignen sich insbesondere vorteilhaft zur Prophylaxe und Behandlung kosmetischer oder dermatologischer Hautveränderungen, wie sie z. B. bei der Hautalterung auftreten (wie beispielsweise Trockenheit, Rauhigkeit und Ausbildung von Trockenheitsfältchen, Juckreiz, verminderte Rückfettung (z. B. nach dem Waschen), sichtbare Gefäßerweiterungen (Teleangiektasien, Cuperosis), Schlaffheit und Ausbildung von Falten und Fältchen, lokale Hyper-, Hypo- und Fehlpigmentierungen (z. B. Altersflecken), vergrößerte Anfälligkeit gegenüber mechanischem Stress (z. B. Rissigkeit) und dergleichen). Weiterhin vorteilhaft eignen sie sich gegen das Erscheinungsbild der trockenen bzw. rauhen Haut.

Die Wasserphase der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann vorteilhaft übliche kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie beispielsweise Alkohole, insbesondere solche niedriger C-Zahl, vorzugsweise Ethanol und/oder Isopropanol, Diole oder Polyole niedriger C-Zahl sowie deren Ether, vorzugsweise Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, Dihydoxyaceton sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

25

30

20

5

10

15

Ferner vorteilhaft sind Copolymere aus C<sub>10-30</sub>-Alkylacrylaten und einem oder mehreren Monomeren der Acrylsäure, der Methacrylsäure oder deren Ester.

Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung "Acrylates/C<sub>10-30</sub> Alkyl Acrylate Crosspolymer" tragen. Insbesondere vorteilhaft sind die unter den Handelsbezeichnungen Pemulen TR1 und Pemulen TR2 bei der B. F. Goodrich Company erhältlichen.

Vorteilhaft sind Verbindungen, die die INCI-Bezeichnung Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere tragen.

Erfindungsgemäß vorteilhaft weisen das oder die Ammoniumacryloyldimethyltaurate/Vinylpyrrolidoncopolymere die Summenformel  $[C_7H_{16}N_2SO_4]_n$   $[C_6H_9NO]_m$  auf, einer statistischen Struktur wie folgt entsprechend

5

Bevorzugte Spezies im Sinne der vorliegenden Erfindung sind in den Chemical Abstracts unter den Registraturnummern 58374-69-9, 13162-05-5 und 88-12-0 abgelegt und erhältlich unter der Handelsbezeichnung Arístoflex® AVC der Gesellschaft Clariant GmbH.

10

Vorteilhaft sind ferner Copolymere/Crosspolymere umfassend Acryloyldimethyl Taurate, wie beispielsweise Simugel ® EG oder Simugel ® EG von der Gesellschaft Seppic S.A.

15

Weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Verdickungsmittel sind auch in Wasser lösliche oder dispergierbare anionische Polyurethane. Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind z. B. Polyurethan-1 und/oder Polyurethan-4.

20

Besonders vorteilhafte Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die unter der Handelsbezeichnung Avalure<sup>TM</sup> UR bei der B. F. Goodrich Company erhältlichen Typen, wie beispielsweise Avalure<sup>TM</sup> UR 445, Avalure<sup>TM</sup> UR 450 und dergleichen. Ferner vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch das unter der Handelsbezeichnung Luviset Pur bei der BASF erhältliche Polyurethan.

25

Auch Moisturizer können bevorzugt verwendet werden. Als Moisturizer werden Stoffe oder Stoffgemische bezeichnet, welche kosmetischen oder dermatologischen

WO 03/039507

PCT/EP02/11783

Zubereitungen die Eigenschaft verleihen, nach dem Auftragen bzw. Verteilen auf der Hautoberfläche die Feuchtigkeitsabgabe der Hornschicht (auch <u>transepidermal water loss</u> (TEWL) genannt) zu reduzieren und/oder die Hydratation der Hornschicht positiv zu beeinflussen.

21

5

Vorteilhafte Moisturizer im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Glycerin, Milchsäure und/oder Lactate, insbesondere Natriumlactat, Butylenglykol, Propylenglykol, Biosaccaride Gum-1, Glycine Soja, Ethylhexyloxyglycerin, Pyrrolidoncarbonsäure und Harnstoff. Ferner ist es insbesondere von Vorteil, polymere Moisturizer aus der Gruppe der wasserlöslichen und/oder in Wasser quellbaren und/oder mit Hilfe von Wasser gelierbaren Polysaccharide zu verwenden. Insbesondere vorteilhaft sind beispielsweise Hyaluronsäure, Chitosan und/oder ein fucosereiches Polysaccharid, welches in den Chemical Abstracts unter der Registraturnummer 178463-23-5 abgelegt und z. B. unter der Bezeichnung Fucogel®1000 von der Gesellschaft SOLABIA S.A. erhältlich ist.

15

20

10

Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, Füllstoffe enthalten, welche z. B. die sensorischen und kosmetischen Eigenschaften der Formulierungen weiter verbessern und beispielsweise ein samtiges oder seidiges Hautgefühl hervorrufen oder verstärken. Vorteilhafte Füllstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Stärke und Stärkederivate (wie z. B. Tapiocastärke, Distärkephosphat, Aluminium- bzw. Natrium-Stärke Octenylsuccinat und dergleichen), Pigmente, die weder hauptsächlich UV-Filter- noch färbende Wirkung haben (wie z. B. Bornitrid etc.) und/oder Aerosile® (CAS-Nr. 7631-86-9).

25

30

Die Ölphase der erfindungsgemäßen Formulierungen wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der polaren Öle, beispielsweise aus der Gruppe der Lecithine und der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, wie z. B. Cocoglycerid, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Rizinusöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Macadamianußöl und dergleichen mehr.

22

Erfindungsgemäß vorteilhaft sind ferner z.B. natürliche Wachse tierischen und pflanzlichen Ursprungs, wie beispielsweise Bienenwachs und andere Insektenwachse sowie Beerenwachs, Sheabutter und/oder Lanolin (Wollwachs).

Weitere vorteilhafte polare Ölkomponenten können im Sinne der vorliegenden Erfindung 5 ferner gewählt werden aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen sowie aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten 10 und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Octylpalmitat, Octylcocoat, Octylisostearat, Octyldodeceylmyristat, Octyldodekanol, Cetearylisononanoat, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethyl-15 hexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Stearylheptanoat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylerucat, Tridecylstearat, Tridecyltrimellitat, sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie z. B. Jojobaöl.

20

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Dialkylether und Dialkylcarbonate, vorteilhaft sind z. B. Dicaprylylether (*Cetiol OE*) und/oder Dicaprylylcarbonat, beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung *Cetiol CC* bei der Fa. Cognis erhältliche.

25

30

Es ist ferner bevorzugt, das oder die Ölkomponenten aus der Gruppe Isoeikosan, Neopentylglykoldiheptanoat, Propylenglykoldicaprylat/dicaprat, Caprylic/Capric/Diglycerylsuccinat, Butylenglykol Dicaprylat/Dicaprat, Cocoglyceride (z. B. Myritol®. 331 von Henkel), C<sub>12-13</sub>-Alkyllactat, Di-C<sub>12-13</sub>-Alkyltartrat, Triisostearin, Dipentaerythrityl Hexacaprylat/Hexacaprat, Propylenglykolmonoisostearat, Tricaprylin, Dimethylisosorbid. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Ölphase der erfindungsgemäßen Formulierungen einen Gehalt an C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat aufweist oder vollständig aus diesem besteht.

23

Vorteilhafte Ölkomponenten sind ferner z. B. Butyloctylsalicylat (beispielsweise das unter der Handelsbezeichnung Hallbrite BHB bei der Fa. CP Hall erhältliche), Hexadecylbenzoat und Butyloctylbenzoat und Gemische davon (Hallstar AB) und/oder Diethylhexylnaphthalat (Hallbrite TQ von CP Hall oder Corapan®TQvon Haarmann & Reimer).

5

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen.

10

Ferner kann die Ölphase ebenfalls vorteilhaft auch unpolare Öle enthalten, beispielsweise solche, welche gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, insbesondere Mineralöl, Vaseline (Petrolatum), Paraffinöl, Squalan und Squalen, Polyolefine, hydrogenierte Polyisobutene und Isohexadecan. Unter den Polyolefinen sind Polydecene die bevorzugten Substanzen.

15

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

20

25

Silikonöle sind hochmolekulare synthetische polymere Verbindungen, in denen Silicium-Atome über Sauerstoff-Atome ketten- und/oder netzartig verknüpft und die restlichen Valenzen des Siliciums durch Kohlenwasserstoff-Reste (meist Methyl-, seltener Ethyl-, Propyl-, Phenyl-Gruppen u. a.) abgesättigt sind. Systematisch werden die Silikonöle als Polyorganosiloxane bezeichnet. Die methylsubstituierten Polyorganosiloxane, welche die mengenmäßig bedeutendsten Verbindungen dieser Gruppe darstellen und sich durch die folgende Strukturformel auszeichnen

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ I \\ C-Si-O \\ CH_{3} \\ CH_{3} \end{array} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ I \\ Si-O \\ CH_{3} \\ CH_{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ I \\ Si-CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \\ CH_{3} \end{array}$$

werden auch als Polydimethylsiloxan bzw. Dimethicon (INCI) bezeichnet. Dimethicone gibt es in verschiedenen Kettenlängen bzw. mit verschiedenen Molekulargewichten.

Besonders vorteilhafte Polyorganosiloxane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane [Poly(dimethylsiloxan)], welche beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Abil 10 bis 10 000 bei Th. Goldschmidt erhältlich sind. Ferner vorteilhaft sind Phenylmethylpolysiloxane (INCI: Phenyl Dimethicone, Phenyl Trimethicone), cyclische Silikone (Octamethylcyclotetrasiloxan bzw. Decamethylcyclopentasiloxan), welche nach INCI auch als Cyclomethicone bezeichnet werden, aminomodifizierte Silikone (INCI: Amodimethicone) und Silikonwachse, z. B. Polysiloxan-Polyalkylen-Copolymere (INCI: Stearyl Dimethicone und Cetyl Dimethicone) und Dialkoxydimethylpolysiloxane (Stearoxy Dimethicone und Behenoxy Stearyl Dimethicone), welche als verschiedene Abil-Wax-Typen bei Th. Goldschmidt erhältlich sind. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Cetyldimethicon, Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

5

10

25

Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, kosmetische und dermatologische Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an weiteren UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescrèmes oder Makeup-Produkten gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingearbeitet. Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar. Günstig sind ferner kosmetische und dermatologische Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen.

Dementsprechend können die erfindungsgemäßen Zubereitungen weitere UV-A-, UV-Bund/oder Breitbandfiltersubstanzen enthalten. Die Formulierungen können, obgleich nicht notwendig, gegebenenfalls auch ein oder mehrere organische und/oder anorganische Pigmente als UV-Filtersubstanzen enthalten, welche in der Wasser- und/oder der Ölphase vorliegen können.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können ferner vorteilhaft auch in Form von sogenannten ölfreien kosmetischen oder dermatologischen Emulsionen vorliegen, welche eine Wasserphase und mindestens eine bei Raumtemperatur flüssige UV-Filtersubstanz als weitere Phase enthalten. Besonders vorteilhafte bei Raumtemperatur flüssige UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Homomenthylsalicylat (INCI: Homosalate), 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (INCI: Octocrylene), 2-Ethylhexyl-2-hydroxybenzoat (2-Ethylhexylsalicylat, Octylsalicylat, INCI: Octyl Salicylate) und Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester (2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat, INCI: Octyl Methoxycinnamate) und 4-Methoxyzimtsäureisopentylester (Isopentyl-4-methoxycinnamat, INCI: Isoamyl p-Methoxycinnamate).

5

- Bevorzugte anorganische Pigmente sind Metalloxide und/oder andere in Wasser schwer10 lösliche oder unlösliche Metallverbindungen, insbesondere Oxide des Titans (TiO<sub>2</sub>), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirkoniums (ZrO<sub>2</sub>), Siliciums (SiO<sub>2</sub>), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Cers (z. B. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mischoxide der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden sowie das Sulfat des Bariums (BaSO<sub>4</sub>).
- Die Pigmente können vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung auch in Form kommerziell erhältlicher öliger oder wäßriger Vordispersionen zur Anwendung kommen. Diesen Vordispersionen können vorteilhaft Dispergierhilfsmittel und/oder Solubilisationsvermittler zugesetzt sein.
- Die Pigmente können erfindungsgemäß vorteilhaft oberflächlich behandelt ("gecoatet") sein, wobei beispielsweise ein hydrophiler, amphiphiler oder hydrophober Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben soll. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophilen und/oder hydrophoben anorganischen und/oder organischen Schicht versehen werden.

  Die verschiedenen Oberflächenbeschichtungen können im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Wasser enthalten.
- Anorganische Oberflächenbeschichtungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bestehen aus Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Aluminiumhydroxid Al(OH)<sub>3</sub>, bzw. Aluminiumoxid-hydrat (auch: Alumina, CAS-Nr.: 1333-84-2), Natriumhexametaphosphat (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Natriummetaphosphat (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, Siliciumdioxid (SiO<sub>2</sub>) (auch: Silica, CAS-Nr.: 7631-86-9), oder Eisenoxid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Diese anorganischen Oberflächenbeschichtungen können allein, in Kombination und/oder in Kombination mit organischen Beschichtungsmaterialien vorkommen.

Organische Oberflächenbeschichtungen im Sinne der vorliegenden Erfindung können bestehen aus pflanzlichem oder tierischem Aluminiumstearat, pflanzlicher oder tierischer Stearinsäure, Laurinsäure, Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), Methylpolysiloxan (Methicone), Simethicone (einem Gemisch aus Dimethylpolysiloxan mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 350 Dimethylsiloxan-Einheiten und Silicagel) oder Alginsäure. Diese organischen Oberflächenbeschichtungen können allein, in Kombination und/oder in Kombination mit anorganischen Beschichtungsmaterialien vorkommen.

10 Erfindungsgemäß geeignete Zinkoxidpartikel und Vordispersionen von Zinkoxidpartikeln sind unter folgenden Handelsbezeichnungen bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

Handelsname	Coating	Hersteller
Z- Cote HP1	2% Dimethicone	BASF
Z- Cote	1	BASF
ZnO NDM	5% Dimethicone	Haarmann &Reimer
MZ- 505S	5% Methicone	Tayca Corporation

5

Geeignete Titandioxidpartikel und Vordispersionen von Titandioxidpartikeln sind unter folgenden Handelsbezeichnungen bei den aufgeführten Firmen erhältlich:

Handelsname	Coating	Hersteller
MT-100TV	Aluminiumhydroxid / Stearinsäure	Tayca Corporation
MT-100Z	Aluminiumhydroxid / Stearinsäure	Tayca Corporation
Eusolex T-2000	Alumina / Simethicone	Merck KgaA
Titandioxid T805	Octyltrimethylsilan	Degussa
(Uvinul TiO₂)	1	
MT-100AQ	Silica / Aluminiumhydroxid/	Tayca Corporation
	Alginsäure	-
Eusolex T-Aqua	Wasser / Alumina / Natriummeta-	Merck KgaA
	phosphat	

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind unter anderem Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydi-

15

20

benzoylmethan (CAS-Nr. 70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

Vorteilhafte weitere UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sulfonierte, wasserlösliche UV-Filter, wie z. B.:

- Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz mit der INCI-Bezeichnung Bisimidazylate (CAS-Nr.: 180898-37-7), welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Neo Heliopan AP bei Haarmann & Reimer erhältlich ist;
- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz sowie die Sulfonsäure selbst mit der INCI Bezeichnung Phenylbenzimidazole Sulfonsäure (CAS.-Nr. 27503-81-7), welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Eusolex 232 bei Merck oder unter Neo Heliopan Hydro bei Haarmann & Reimer erhältlich ist;
- 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol (auch: 3,3'-(1,4-Phenylendimethylene)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]hept-1-ylmethan Sulfonsäure) und dessen Salze (besonders die entprechenden 10-Sulfato-verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird. Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-sulfonsäure) hat die INCI-Bezeichnung Terephtalidene Dicampher Sulfonsäure (CAS.-Nr.: 90457-82-2) und ist beispielsweise unter dem Handelsnamen Mexoryl SX von der Fa. Chimex erhältlich;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner soge-30 nannte Breitbandfilter, d.h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

Vorteilhafter Breitbandfilter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxa-

nyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCl-Bezeichnung Drometrizole Trisiloxane, welches unter der Handelsbezeichnung Mexoryl® XL bei der Fa. Chimex erhältlich ist.

5 Die weiteren UV-Filtersubstanzen können öllöslich oder wasserlöslich sein.

Vorteilhafte öllösliche UV-B- und/oder Breitband-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- 15 sowie an Polymere gebundene UV-Filter.
  - 3-(4-(2,2-bis Ethoxycarbonylvinyl)-phenoxy)propenyl)-methoxysiloxan/Dimethylsiloxan
     Copolymer welches beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Parsol® SLX bei Hoffmann La Roche erhältlich ist.
- Vorteilhafte wasserlösliche Filtersubstanzen sind z. B.:
  Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.
- 25 Eine weiterere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul<sup>®</sup> N 539 erhältlich ist.
- Vorteilhafte Zubereitungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, die sich durch einen hohen bzw. sehr hohen UV-A- und/oder UV-B-Schutz auszeichnen, enthalten neben der oder den erfindungsgemäßen Filtersubstanzen bevorzugt ferner weitere UV-A- und/oder Breitbandfilter, insbesondere Dibenzoylmethanderivate [beispielsweise das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan], Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfon-

säure und/oder ihre Salze, das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bomylidenmethyl)-Benzol und/oder dessen Salze, jeweils einzeln oder in beliebigen Kombinationen miteinander.

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Vorteilhaft enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen die Substanzen, die UV-Strahlung im UV-A- und/oder UV-B-Bereich absorbieren, in einer Gesamtmenge von z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 15,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

Ferner kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, Filmbildner in die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen einzuarbeiten, beispielsweise um die Wasserfestigkeit der Zubereitungen zu verbessern oder die UV-Schutzleistung zu erhöhen (UV-A- und/oder UV-B-Boosting). Geeignet sind sowohl wasserlösliche bzw. dispergierbare als auch fettlösliche Filmbildner, jeweils einzeln oder in Kombination miteinander.

20

15

10

Vorteilhafte wasserlöslich bzw. dispergierbare Filmbildner sind z. B. Polyurethane (z. B. die Avalure® -Typen von Goodrich), Dimethicone Copolyol Polyacrylate (Silsoft Surface® von der Witco Organo Silicones Group), PVP/VA (VA = Vinylacetat) Copolymer (Luviscol VA 64 Powder der BASF) etc.

25

30

Vorteilhafte fettlösliche Filmbildner sind z. B., die Filmbildner aus der Gruppe der Polymere auf Basis von Polyvinylpyrrolidon (PVP)

Besonders bevorzugt sind Copolymere des Polyvinylpyrrolidons, beispielsweise das PVP Hexadecen Copolymer und das PVP Eicosen Copolymer, welche unter den Handelsbe-

30

zeichnungen Antaron V216 und Antaron V220 bei der GAF Chemicals Cooperation erhältlich sind, sowie das Tricontayl PVP und dergleichen mehr.

- Verwendung von die auch vorliegenden **Erfindung** ist der Bestandteil und Löslichkeit von Triazinder Erhöhung Hydroxybenzophenonen zur 5 Benzotriazolderivaten in lichtschutzwirksamen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen.
- 10 Ferner ist erfindungsgemäß die Verwendung von Hydroxybenzophenonen zur Erhöhung von UV-Schutzleistung von triazin- und/oder benzotriazolhaltigen lichtschutzwirksamen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen.
- Außerdem ist die Verwendung von Hydroxybenzophenonen zur Erhöhung der Stabilität von triazin- und/oder benzotriazolhaltigen lichtschutzwirksamen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen Bestandteil der vorliegenden Erfindung.
- Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Die Zahlenwerte in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozente, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen Zubereitungen. Unter "Aminobenzophenon" soll in den Beispielen der 2-(4'-(Diethylamino)-2'-hydoxybenzoyl)-benzoesäurehexylester zu verstehen sein.

### Beispiele:

### 1. O/W Sonnenschutz Emulsionen

	1	2	3	4	5	6	7
Glycerinmonostearat SE	0,50	1,00				1,50	
Glycerylstearatcitrat	3,00			1,00	2,00		4,00
Stearinsäure		3,00	1,50	2,00			
PEG-100 Stearat	0,50		2,00	,		2,00	
Cetylphosphat			0,35		1,00		
Cetearylsulfat	0,50					0,75	
Stearylalkohol			3,00			2,00	0,50
Cetylalkohol	2,50	1,00		1,50	0,50		2,00
Aminobenzophenon	2,00	1,50	0,75	1,00	2,00	4,50	5,00
Bis-Ethylhexyloxyphenol meth-		4,50		2,00	2,50		2,50
oxyphenyl Triazin							
Ethylhexyl Triazon	4,00		3,00	4,00		2,00	
Diethylhexyl Butamido Triazon	1,00			2,00	1,00		1,00
Methylen Bis-Benzotriazolyl	2,00		0,50	1,50	2,50		
Tetramethylbutylphenol							
Drometrizol Trisiloxan			0,50			1,00	
Ethylhexyl Methoxycinnamat				5,00	6,00		8,00
Butyl Methoxydibenzoylmethan			2,00			2,00	1,50
Dinatrium Phenyl Dibenzimida-	2,50		0,50	2,00			0,30
zol Tetrasulfonat					· .		
Octocrylen		4,00					7,50
Phenylbenzmidazolsulfonsäure	0,50			3,00			
Ethylhexylsalicylat			3,00				5,00
Terephthalidendicampher-		1,50			1,00	0,50	
sulfonsäure				<u> </u>			
Diethylhexyl-2,6-naphthalat		4,00					
Titandioxid MT-100Z	1,00			3,00	2,00		1,50
Zinkoxid HP1				0,25		2,00	
C12-15 Alkyl Benzoat	<b> </b>	2,50			4,00	7,00	

Dicaprylylether			3,50		2,00		
Butylenglycol Dicapry-	5,00			6,00			
lat/Dicaprat		·	, ,				
Dicaprylylcarbonat			6,00			2,00	
Dibutyladipat	2,50		3,00				
Cocoglyceride	4,50	7,50			3,00		
Dimethicon	-	0,50	1,00		2,00		
Cyclomethicon	7,00			5,50			0,50
Shea Butter		2,00					
PVP Hexadecen Copolymer	0,50			0,50	1,00		1,00
Glycerin	3,00	7,50		7,50	5,00		2,50
Xanthan Gummi	0,15		0,05		0,35		0,30
Sodium Carbomer		0,20	0,10	0,20			
Vitamin E Acetat	0,50		0,25		0,75		1,00
Fucogel® 1000		3,50	10,00				
Glycin Soja				0,50		1,50	1,00
Ethylhexyloxyglycerin	0,35						0,75
DMDM Hydantoin		0,60	0,40	0,20			
Glycacil - L ®				0,18	0,20	· ·	
Methylparaben	0,15		0,25		0,50		
Phenoxyethanol	1,00	0,40		0,40	0,50	, 0,40	
EDTA	0,02		0,05				
Iminodibersteinsäure				0,25	1,0	,	
Ethanol		2,00	1,50		3,00	4,50	5,00
Parfüm	0,10	0,20	0,35			0,40	0,20
Wasser	ad	ad	ad	ad	ad	ad	ad
	100	100	100	100	100	100	100

### 2. Hydrodispersionen

	1	2	3	4	5
Ceteareth-20	1,00			0,5	
Cetylalkohol			1,00		

Sodium Carbomer		0,20		0,30	
Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylat	0,50		0,40	0,10	0,50
Crosspolymer					•
Xanthan Gummi		0,30	0,15		0,50
Aminobenzphenon	2,50	3,00	1,00	0,50	1,50
Bis-Ethylhexyloxyphenol Meth-		1,50		2,00	2,50
oxyphenyl Triazin	·				
Ethylhexyl Triazon	4,00		3,00		1,00
Diethyhexyl Butamido Triazon	1,00			2,00	
Drometrizol Trisiloxan			1,00		1,50
Methylen Bis-Benzotriazolyl	2,50	0,50			
Tetramethylbuthylphenol					
Ethylhexyl Methoxycinnamat				5,00	8,00
Butylmethoxydibenzoylmethan		0,50		3,00	2,50
Dinatriumphenyldibenzimidazol-	0,50				3,00
tetrasulfonat					
Octocrylen		4,00	3,90		6,50
Phenylbenzmidazolsulfonsäure	0,50			3,00	
Terephthalidendicamphersul-		0,50			1,00
fonsäure					
Parsol® SLX	5,00				2,00
Titandioxid MT-100TV	0,50		2,00		1,00
Zinkoxid HP1					3,00
C12-15 Alkyl Benzoat	2,00	2,50			
Dicaprylylether		4,00			
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat	4,00		2,00	6,00	
Dicaprylylcarbonat		2,00	6,00		
Dimethicon		0,50	1,00		
Phenyltrimethicon	2,00			0,50	
Shea Butter		2,00		5,00	
PVP Hexadecen Copolymer	0,50			0,50	1,00
Tricontanyl PVP	0,50		1,00		
Ethylhexylglycerin			1,00		0,80

Glycerin	3,00	7,50		7,50	8,50
Glycin Soja			1,50		1,00
Vitamin E Acetat	0,50		0,25		1,00
Alpha-Glucosilrutin		0,60			0,25
Fucogel® 1000		2,50	0,50		2,00
DMDM Hydantoin		0,60	0,40	0,20	
Glycacil-S ®	0,20				
Methylparaben	0,50		0,25	0,15	
Phenoxyethanol	0,50	0,40		1,00	
Dinatrium EDTA		0,01	0,05		0,10
Ethanol	3,00	2,00	1,50		7,00
Parfüm	0,20		0,05	0,40	
Wasser	ad 100				

# 3. W/O Sonnenschutz Emulsionen

	1	2	3	4	5
Cetyldimethicon Copolyol	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	2,50	·	4,00	
Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystea-	5,00				4,50
rat					
PEG-30-dipolyhydroxystearat			5,00		
Aminobenzophenon	3,50	4,00	5,00	1,50	0,25
Bis-Ethylhexyloxyphenol meth-	2,00			2,00	2,50
oxyphenyl Triazin			!	,	
Ethylhexyl Triazon			3,00	4,00	-
Diethyhexyl Butamido Triazon	1,00			2,00	
Methylen Bis-Benzotriazolyl		3,50	2,00		
Tetramethylbutylphenol					
Drometrizol Trisiloxan		1,00			1,50
Ethylhexylmethoxycinnamat		8,00		5,00	4,00
Butylmethoxydibenzoylmethan	1,00				0,70
Dinatriumphenyldibenzimidazol-		1,00		2,00	2,00
tetrasulfonat					
Octocrylen	10,00		7,50		2,50

Phenylbenzmidazolsulfonsäure	0,50			3,00	2,00
Terephthalidendicampherrsul-			1,00		0,50
fonsäure					
Titandioxid T805		2,00			3,00
Zinkoxid Z-Cote HP1	1,00			8,00	2,00
Mineralöl		12,00	10,0		8,00
C12-15 Alkyl Benzoat				9,00	
Dicaprylylether	10,00				7,00
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat			2,00	8,00	4,00
Dicaprylylcarbonat	5,00		6,00		
Dimethicon		4,00	1,00	5,00	
Cyclomethicon	2,00	25,00			2,00
Shea Butter			3,00		
Vaseline		4,50		,	
PVP Hexadecen Copolymer	0,50			0,50	1,00
Ethylhexylglycerin		0,30	1,00		0,50
Glycerin	3,00	7,50		7,50	8,50
Glycin Soja		1,00	1,50		1,00
MgSO <sub>4</sub>	1,00	0,50		0,50	
MgCl <sub>2</sub>			1,00		0,70
Vitamin E Acetat	0,50		0,25		1,00
Ascorbyl Palmitat	0,50			2,50	
Fucogel®1000		-		3,50	7,50
DMDM Hydantoin		0,60	0,40	0,20	
Methylparaben	0,50		0,25	0,15	
Phenoxyethanol	0,50	0,40		1,00	
Trinatrium EDTA	0,12	0,05		0,30	
Iminodibersteinsäure			0,12		
Ethanol	3,00		1,50		5,00 .
Parfüm	0,20		0,40	0,35	
Wasser	ad 100				

# 4. feststoffstabilisierte Emulsionen

WO 03/039507

	1	2	3 ·	4	5
Mineralöl			16,0	16,0	
Octyldodecanol	9,0	9,0	5,0		
Caprylic/Capric Triglycerid	9,0	9,0	6,0		
C12-15- Alkyl Benzoat				5,0	8,0
Butylen Glycol Dicaprylat/Dicaprat		<del></del>			8,0
Dicaprylylether	9,0			4,0	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Dicaprylylcarbonat		9,0			
Hydroxyoctacosanylhydroxystea-	2,0	2,0	2,0	2,0	1,5
rat ·			1		
Disteardimoniumhectorit	1,0	0,75		0,5	0,25
Cera Microcristallina + Paraffinum		0,35			5,0
Liquidum					
Hydroxypropylmethylcellulose			0,1		0,05
Dimethicon					3,0
Aminobenzophenon	3,0	5,0	2,0	5,5	0,75
Diethylhexyl Butamido Triazon		2,0			4,0
Ethylhexyl Triazon	2,0		1,5	4,0	
Methylen Bis-Benzotriazolyl	0,5			2,0	1,0
Tetramethylbutylphenol					
Drometrizol Trisiloxan		0,5		1,0	
Bis-Ethylhexyloxyphenol meth-			3,0		4,0
oxyphenyl Triazin				,	
Butyl Methoxydibenzoylmethan		0,5	3,50		0,5
Ethylhexylmethoxycinnamat	6,0				3,0
Octocrylene		7,5	10,0		
Terephthalidendicamphersul-		1,0	0,5		1,50
fonsäure	}				
Dinatriumphenyldibenzimidazol-	2,50		3,1		
tetrasulfonat		1			
Titandioxid + Alumina +		2,0	4,0	2,0	4,0
Simethicon + Aqua					

Titandioxid +	4,0				3,0
Trimethoxycaprylylsilan	!				
Zinkoxid Z-Cote HP1	2,5			6,0	
Silica Dimethylsilylat			1,0		
Bornitrid	2,0				
Stärke/-Natriummetaphosphat-		0,5			
Polymer			{	· (	
Diethylhexyl-2,6-naphthalat	5,0	7,0	8,5	3,0	4,5
Tapioca Stärke				1,0	
Natriumchlorid	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Glycerin	5,0	10,0	3,0	6,0	10,0
Trinatrium EDTA	1,0	1,0		1,0	
Methylparaben					0,2
Propylparaben					
Phenoxyethanol			0,4	0,4	0,5
Hexamidindiisethionat					0,08
Diazolidinyl Harnstoff			0,28	0,28	
Alkohol .	5,0			2,5	
Parfüm	0,25		0,4	0,1	
Wasser	ad 100				

### 5. Stifte

	1	2	3	4
Caprylic/Capric Triglycerid	12	10	6	
Octyldodecanol	7	14	8	3
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat				12
Pentaerythrityltetraisostearat	10	6	8	7
Polyglyceryl-3 Diisostearat	2,5			
Bis-Diglycerylpolyacyladipat-2	9	8	10	8
Cetearylalkohol	8	11	9	7
Myristylmyristat	3,5	3	4	3
Bienenwachs	5	5	6	6

Carnaubawachs	1,5	2	2	1,5
Cera Alba	0,5	0,5	0,5	0,5
C16-40 Alkylstearat		1,5	1,5	1,5
Diethylhexyl-2,6-naphthalat				8,0
Aminobenzophenon	2	5,5	3	0,5
Bis-Ethylhexyloxyphenol meth-	2,5			1
oxyphenyl Triazin	1	ļ		
Ethylhexyl Triazon	2			
Diethylhexylbutamido Triazon				3
Drometrizoltrisiloxan	1		4	
Butylmethoxydibenzoylmethan		1	1	
Z-Cote® HP1				4,5
MT-100 TV		4	2,5	
Titandioxid T 805		3,6		5
Ethylhexylmethoxycinnamat	3	3,6		2,5
Octocrylen			7,5	
Benzophenon-3			3,5	
Tocopheryl Acetat	0,5	1		
Ascorbyl Palmitat	0,05		0,05	
Buxus Chinensis	2	1		1
Parfum, BHT	0,1	0,25		0,35
Ricinus Communis	ad.100	ad.100	ad.100	ad.100

# 6. PIT-Emulsionen

	1	2	3	4	5	6	7	8
Glycerinmonostearat SE	0,50	2,00	3,00	5,00			0,50	4,00
Glyceryl isostearat					3,50	4,00	2,00	
Isoceteth-20		0,50			2,00			
Ceteareth-12		5,00		1,00				3,50
Ceteareth-20				2,00		2,50	3,00	
PEG-100 Stearat	5,00		1,00		1,00			0,50
Cetylalkohol	2,50	1,00		1,50		0,50	1,50	

Cetylpalmitat		[		0,50		1,00		
Cetyldimethicon Copolyol	0,50				0,50		1,00	
Polyglyceryl-2				0,75	0,25			
Dipolyhydroxystearat	•							
Diethylhexyl-2,6-naphthalat		3,50						4,50
Aminobenzophenon	2,00	2,00	4,00	1,50	3,00	3,00	0,75	2,50
Bis-Ethylhexyloxyphenol meth-		0,75		2,00			2,00	1
oxyphenyl Triazin		ļ						
Drometrizol Trisiloxan		1,00				3,00		1,00
Dioctyl Butamidotriazon	0,50			3,00		2,00		1,50
Ethylhexyl Triazon			2,00	4,00	2,50		1,50	3,00
Butyl Methoxydibenzoylmethan	1,50		1,00		5,00	1,00	0,75	
Dinatriumphenyldibenzimidazol-		2,00	-		1,00			
tetrasulfonat								
Terephthalidencicampher-			0,50				1,00	
sulfonsäure								
Ethylhexylmethoxycinnamat	8,00			4,50	5,00	8,00		
Ethylhexylsalicylat	4,00				3,50	4,00		
Dimethicondiethylbenzalmalonat		4,50			3,50			
Octocrylen			5,00		8,00	10,0		7,50
Phenylbenzmidazolsulfonsäure	1,00	5,00		3,00				
C12-15 Alkyl Benzoat	3,50				6,50			
Cocoglyceride		3,00		3,00				3,50
Dicaprylylether	4,00							
Butylenglycol Dicaprylat/Dicaprat		4,00		3,00				
Dicaprylylcarbonat	<del> </del>			0,50				6,00
Dibutyladipat		ļ	2,50					1,00
Phenyltrimethicon	2,00			3,00				
Cyclomethicon		3,00						4,00
Hydrierte Coco-Glyceride	1	·	<b> </b>	3,00	4,00			2,50
Phenyltrimethicon	1	1	1			1,50	3,00	1
PVP Hexadecen Copolymer	1	<del>                                     </del>	<del> </del>	1,00	1,50	<b>†</b>		1
Glycerin	10,0	5,00	<u> </u>	7,50	<del>                                     </del>	10,00		<b> </b>

WO 03/039507 PCT/EP02/11783

40

Fucogel®1000			2,50	6,00		į		
Tocopherol	1,00			0,75	0,50		1,00	
Shea Butter		2,00	3,50					0,50
Iodopropylbutylcarbamat	0,12				0,20			
DMDM Hydantoin				0,10				
Methylparaben		0,50	0,25		0,45			
Phenoxyethanol	0,50	0,40		1,00				1,00
Octoxyglycerin		0,30			.1,00	0,35		
Ethanol				2,00		6,00	7,50	4,00
Trisodium EDTA		0,40		0,15		0,20		0,50
Parfüm	0,20		0,20	0,20	0,45			0,20
Wasser	ad.	ad.	ad.	ad.	ad.	ad.	ad.	ad.
	100	100	100	100	100	100	100	100

### Patentansprüche:

5

25

- 1. Lichtschutzwirksame kosmetische und/oder dermatologische Zubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
  - (a) mindestens ein Hydroxybenzophenon und
  - (b) mindestens ein Triazin- und/oder Benzotriazolderivat neben gegebenenfalls weiteren kosmetischen Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffen enthalten.
- 2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Hydroxybenzophenon aus dem Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorteilhaft 0,1 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% gewählt wird, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.
- 3. Zubereitungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Triazin- und/oder Benzotriazolderivaten aus dem Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-% gewählt wird, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.
- 20 4. Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxybenzophenon das Aminobenzophenon, welches durch die chemische Strukturformel

gekennzeichnet ist, gewählt wird.

 Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als bevorzugte Triazinderivate 4,4',4"-(1,3,5-Triazin-2,4,6triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), Diethylhexylbutylamidotriazon WO 03/039507 PCT/EP02/11783

42

und ganz besonders bevorzugt 2,4-Bis-{[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin eingesetzt werden.

5 6. Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als bevorzugte Benztriazolderivate 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3- [1,3,3,3 -tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol und 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol) eingesetzt werden.

7. Zubereitungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Flavonglycosid, insbesondere  $\alpha$ -Glucosylrutin, und/oder Vitamin E und/oder dessen Derivate enthält.

15

10

8. Verwendung von Hydroxybenzophenonen zur Erhöhung der Löslichkeit von Triazinund Benzotriazolderivaten in lichtschutzwirksamen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen.

20

 Verwendung von Hydroxybenzophenonen zur Erhöhung von UV-Schutzleistung von triazin- und/oder benzotriazolhaltigen lichtschutzwirksamen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen.

25

30

 Verwendung von Hydroxybenzophenonen zur Erhöhung der Stabilität von triazinund/oder benzotriazolhaltigen lichtschutzwirksamen kosmetischen und/oder dermatologischen Zubereitungen.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation phication No PCT/FP 02/11783

PCT/EP 02/11783 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A61K7/44 A61K A61K31/24 A61K31/53 A61K31/41 A61K7/48 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A61K Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages 1-3,5-7, X EP 1 133 980 A (BASF AG) 9 19 September 2001 (2001-09-19) claims 1-14; examples 2-8,10-13 page 9, line 49 -page 10, line 5 page 11, line 1 -page 15, line 25 page 17, line 1 - line 22 Y EP 1 046 391 A (BASF AG) 25 October 2000 (2000-10-25) claims 1,4-6; table 2 page 15, line 53 -page 16, line 55 1 - 7P,X EP 1 240 894 A (BASF AG) 18 September 2002 (2002-09-18) claims 1,3; examples 3-8,10 page 9, line 1 -page 10, line 25 page 12, line 56 -page 13, line 16 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. χl Special categories of cited documents: T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed \*&\* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 10 February 2003 18/02/2003 Authorized officer Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Krische, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation pilication No
PCT/EP 02/11783

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
EP 0 821 940 A (3V SIGMA SPA) 4 February 1998 (1998-02-04) abstract; claims 1,8	1,9			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members

Internation pplication No
PCT/EP 02/11783

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1133980	A	19-09-2001	DE	10012408 A	\1	20-09-2001
			AU	2800301 A	1	20-09-2001
			BR	0101085 A	1	06-11-2001
			CN	1324610 A	١	05-12-2001
			ΕP	1133980 A	12	19-09-2001
			JP	2001261540 A	4	26-09-2001
			US	2002001570 A	\1	03-01-2002
EP 1046391	Α	25-10-2000	DE	19917906 A	\1	26-10-2000
			AU	2886900 A	4	26-10-2000
			CN	1273088 A	4	15-11-2000
			EP	1046391 A	12	25-10-2000
			JP	2000319628 A	4	21-11-2000
			US	6409995 B	31	25-06-2002
EP 1240894	A	18-09-2002	DE	10113058 A	1	19-09-2002
			AU	2461302 A	1	19-09-2002
			CN	1382433 A	4	04-12-2002
			EP	1240894 A	12	18-09-2002
			JP	2002308751 A	4	23-10-2002
			US	6488915 B		03-12-2002
			US	2002192167 A	\1 	19-12-2002
EP 0821940	Α	04-02-1998	EP	0821940 A	\1	04-02-1998
			DE	69624474 D	)1	28-11 <b>-</b> 2002

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Aktenzeichen Internation PCT/EP 02/11783

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/44 A61K7/48

A61K31/24

A61K31/53

A61K31/41

Betr. Anspruch Nr.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Rechercherter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK \ 7 \qquad A61K$ 

Kategone\*

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile

Wahrend der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

1				
X Y	EP 1 133 980 A (BASF AG) 19. September 2001 (2001-09-19) Ansprüche 1-14; Beispiele 2-8,10- Seite 9, Zeile 49 -Seite 10, Zeile Seite 11, Zeile 1 -Seite 15, Zeile Seite 17, Zeile 1 - Zeile 22	e 5	1-3,5-7, 9 4	
Y	EP 1 046 391 A (BASF AG) 25. Oktober 2000 (2000-10-25) Ansprüche 1,4-6; Tabelle 2 Seite 15, Zeile 53 -Seite 16, Zei	le 55	4	
P,X	EP 1 240 894 A (BASF AG) 18. September 2002 (2002-09-18) Ansprüche 1,3; Beispiele 3-8,10 Seite 9, Zeile 1 -Seite 10, Zeile Seite 12, Zeile 56 -Seite 13, Zei	25 le 16 /	1-7	
*Besondere  *A* Veröfter aber n  *E* älteres Anmel  *L* Veröfter schein andere soll oc ausge *O* Veröfte eine B  *P* Veröfte dem b	ntichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, sicht als besonders bedeutsam anzusehen ist. Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist. Intichung, die geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft ereien zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie höhrt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht mittichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	**T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedaturm oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist  **X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden  **Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist  **&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
	Abschlusses der Internationalen Recherche  O. Februar 2003	Absendedatum des Internationalen R	ecneralenderichis	

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Krische, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 02/11783

	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
(ategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordenich unter Angabe der in Betracht konfilmenden Teile	Dell. Alispiduriti.
4	EP 0 821 940 A (3V SIGMA SPA) 4. Februar 1998 (1998-02-04) Zusammenfassung; Ansprüche 1,8	1,9

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International Metenzeichen
PCT/EP 02/11783

lm Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP	EP 1133980 A		19-09-2001	DE 10012408 A1 AU 2800301 A BR 0101085 A CN 1324610 A EP 1133980 A2 JP 2001261540 A US 2002001570 A1		20-09-2001 20-09-2001 06-11-2001 05-12-2001 19-09-2001 26-09-2001 03-01-2002
EP	1046391	A	25-10-2000	DE AU CN EP JP US	19917906 A1 2886900 A 1273088 A 1046391 A2 2000319628 A 6409995 B1	26-10-2000 26-10-2000 15-11-2000 25-10-2000 21-11-2000 25-06-2002
EP	1240894	A	18-09-2002	DE AU CN EP JP US US	10113058 A1 2461302 A 1382433 A 1240894 A2 2002308751 A 6488915 B1 2002192167 A1	19-09-2002 19-09-2002 04-12-2002 18-09-2002 23-10-2002 03-12-2002 19-12-2002
EP	0821940	Α	04-02-1998	EP DE	0821940 A1 69624474 D1	04-02-1998 28-11-2002

THIS PAGE BLANK (USPT).